Zur Geochemie des Germaniums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Diplomgeologe Paulkarl Hörmann

aus Schorndorf

7261

1962

ZUR GEOCHEMIE DES GERMANIUMS

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Diplomgeologe Paulkarl Hörmann
aus Schorndorf

1962

Tag der mündlichen Prüfung:	19. Juli 1962
Dekan:	Professor Dr. Karl Gottlieb Grell
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Wolf von Engelhardt
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Walter Rüdorff

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	ANALYSENMATERIAL	3
2.1.	Probenahme	3
2.2.	Zerlegung des Gesteins in seine Komponenten	3
3.	AUFSCHLUSSVERFAHREN	4
3.1.	Aufschluß von Silikaten	4
3.2.	Aufschluß von Zinkblende	4
4.	TRENNUNG DES GERMANIUMS VON SEINEN BEGLEITELEMENTEN	5
4.1.	Trennung durch Destillation von Germaniumtetrachlorid im Luftstrom (HARRIS 1954)	5
4.2.	Trennung durch Extraktion von Germaniumtetrachlorid mit Kohlenstofftetrachlorid (SCHNEIDER und SANDELL 1954)	5
5.	METHODEN	6
5.1.	Spektrographische Bestimmung des Germaniums	6
5.1.1.	Prinzip des Verfahrens	6
5.1.2.	Versuchsanordnung	8
5.1.3.	Elektroden	9
5.1.4.	Photoplatten	10
5.1.5.	Schwärzungskurve	10
5.1.6.	Vorbereiten der Trägerelektrode zur spektrographischen Bestimmung	11
5.1.7.	Aufnahme des Analysenspektrums	12
5.1.8.	Auswertung	12
5.1.9.	Eichkurve	13
5.2.	Spektralphotometrische Bestimmung des Germaniums mit Phenylfluoron (SCHNEIDER und SANDELL 1954)	13
5.3.	Spektralphotometrische Bestimmung des Germaniums mit der Molybdänblaureaktion (ERDEY und BODOR 1954)	14

5.4. Diskussion der Methoden 15

6. ERGEBNISSE 16
6.1. Germaniumgehalte von Kristallarten der magmatischen Gesteine 16
6.1.1. Germaniumgehalte verschiedener Kristallarten . . 16
6.1.2. Germaniumverteilung zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Kristallarten 19
6.1.3. Germaniumanreicherung in verschiedenen Kristallarten gegenüber dem Gestein 22
6.2. Germaniumgehalte magmatischer Gesteine 23
6.2.1. Germaniumgehalte kieselsäurearmer Gesteine . . . 23
6.2.2. Germaniumgehalte intermediärer Gesteine 24
6.2.3. Germaniumgehalte kieselsäurereicher Gesteine . . 25

7. DISKUSSION 27
7.1. Die Verteilung des Germaniums zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Kristallarten der magmatischen Gesteine 27
7.1.1. Tektosilikate 28
7.1.2. Phyllosilikate 28
7.1.3. Inosilikate 29
7.1.4. Nesosilikate 30
7.2. Relative Germaniumanreicherung und Einbaurate . 32
7.3. Das Verhalten des Germaniums während der magmatischen Differentiation 33
7.3.1. Hauptkristallisation 33
7.3.2. Pegmatitisch - pneumatolytische Phase 36
7.3.3. Hydrothermale Phase 37

8. ZUSAMMENFASSUNG 40

9. LITERATUR 43

1. Einleitung

In dem vorliegenden Beitrag zur Geochemie des Germaniums soll die Verteilung dieses Elements zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Silikaten der magmatischen Gesteine und das geochemische Verhalten des Germaniums während der magmatischen Differentiation untersucht werden.
Die grundlegenden Untersuchungen zur Geochemie des Germaniums, die GOLDSCHMIDT und PETERS (1933) und NODDACK und NODDACK (1931) durchgeführt haben, zeigten, daß im Gitter der Silikate das Silizium durch Germanium ersetzt werden kann.
Dies ist zu erwarten, da Silizium und Germanium ähnliche Ionenradien haben und einander entsprechende Silikate und Germanate bilden, in denen Silizium und Germanium in Vierkoordination auftreten. In welche Silikate Germanium bevorzugt eingebaut wird, konnten GOLDSCHMIDT und PETERS (1933) nicht angeben.
WICKMAN (1943) vermutete anhand des ihm zur Verfügung stehenden Analysenmaterials eine Germaniumanreicherung in den Nesosilikaten und wies darauf hin, daß die Untersuchung gemeinsam vorkommender Kristallarten einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Silikate und ihrem Germaniumgehalt ergeben könnte.
HARRIS (1954) griff diese Anregung auf und untersuchte die Germaniumverteilung zwischen koexistierenden Kristallarten teilweise glasiger Gesteine. Dabei konnte er feststellen, daß das Germanium in den Neso- und Inosilikaten angereichert wurde. Die Anreicherungsfaktoren sollten dabei mit abnehmendem Kieselsäuregehalt des Magmas zunehmen.
ONISHI (1956), EL WARDANI (1957) und BURKSER, MITSKVICH und LAZEBNIK (1961) untersuchten den Germaniumgehalt

verschiedener Gesteine. ONISHI (1956) und EL WARDANI (1957) stellten fest, daß kieselsäurearme und kieselsäurereiche Gesteine nahezu gleiche Germaniumgehalte aufweisen. Daraus folgerte EL WARDANI (1957), wie schon WICKMAN (1943), daß das Germanium in keinem Stadium der magmatischen Differentiation angereichert werde.
Dies steht jedoch in Widerspruch zu den von GOLDSCHMIDT (1933) berichteten hohen Germaniumgehalten in pegmatitisch - pneumatolytischen Bildungen und den von BREWER, COX und MORRIS (1955) beschriebenen außerordentlich hohen Germaniumgehalten in hydrothermal gebildeten Zinkblenden. Da nun ein Faktor vorhanden sein muß, der eine Germaniumanreicherung im Laufe der magmatischen Differentiation verursacht, wurde diese Arbeit mit dem Ziel begonnen, einen solchen Faktor aufzufinden.
Nach AHRENS (1952) ist zu erwarten, daß durch einen Unterschied im vierten Ionisationspotential von Silizium und Germanium das Germanium bei der Bildung fester Phasen aus der magmatischen Schmelze gegenüber dem Silizium benachteiligt wird. Dadurch müßte sich die Germaniumkonzentration der Schmelze im Laufe der magmatischen Differentiation erhöhen.
Da vermutet wurde, daß ein Zusammenhang zwischen dem Germaniumgehalt der untersuchten Kristallarten und dem Germaniumgehalt des Magmas bestehen könnte, wird in dieser Arbeit der Begriff der Einbaurate verwendet.
Die Einbaurate ist das Verhältnis der in die neugebildete Phase aufgenommenen zu der in der Mutterphase angebotenen Germaniumkonzentration.
Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse beruhen auf 88 Germaniumbestimmungen der neueren Literatur und 84 selbstangefertigten Analysen.

2. Analysenmaterial

2.1. Probenahme.

Zur Analyse wurden 14 kieselsäurearme Gesteine wie Dunit, Peridotit, Gabbros, Basalte u.a., 3 Diorite und 22 kieselsäurereiche Gesteine wie Granite, Granodiorite u.a. verwendet.
Das Material lag in Form von Handstücken vor, die größtenteils im Laufe verschiedener Exkursionen vom Verfasser gesammelt wurden, z.T. aber auch aus den Sammlungen des Mineralogischen Instituts der Universität Tübingen stammen. In dankenswerter Weise hat Herr Professor Dr.W.v.ENGELHARDT aus seinen privaten Sammlungen wertvolle Handstücke der Gesteine des Oslofjords und der Nephelinsyenitpegmatite des Langesundfjords für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.
Soweit es möglich war, wurde das ganze Handstück aufgearbeitet, sodaß die Analysen Durchschnittswerte des Handstückes darstellen.

2.2. Zerlegung des Gesteins in seine Komponenten.

Das Gestein wurde auf eine Korngröße, die kleiner als die seiner kleinsten Komponente war, zerlegt und die Kristallarten durch Anfärben, Auslesen, Schweretrennung und magnetische Trennung isoliert.

3. Aufschlußverfahren

3.1. Aufschluß von Silikaten.

0,5 - 1 Gramm der feinstpulverisierten Analysensubstanz werden mit 10 ml 40%-iger Flußsäure und 2 ml 50%-iger Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht, bis Schwefelsäurenebel entstehen. Der Aufschluß wird noch zweimal mit wenigen ml Wasser aufgenommen, indem man die Wände der Schale abspült und jeweils wieder bis zum Erscheinen der Schwefelsäurenebel eindampft.
Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung auf ein Volumen von ungefähr 5 ml eingeengt.

3.2. Aufschluß von Zinkblende.

Zum Aufschluß von Zinkblende versetzt man 0,5 Gramm der Analysensubstanz in einer kleinen Kochflasche mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure und erwärmt auf dem Sandbad. Nachdem die Oxydation beendet ist, spült man die Aufschlußlösung in eine Platinschale über und dampft zur Trockene ein. Dann gibt man 2 ml 50%-ige Schwefelsäure zu und raucht ab, bis Schwefelsäurenebel entstehen. Der Aufschluß wird nach der Vorschrift in 3.1. weiter durchgeführt.

Die Aufschlußlösung kann nun der Destillation oder Extraktion unterworfen werden.

4. Trennung des Germaniums von seinen Begleitelementen

4.1. Trennung durch Destillation von Germaniumtetrachlorid im Luftstrom. (HARRIS 1954).

Die auf ein Volumen von ungefähr 5 ml eingeengte Analysenlösung wird in eine Mikrodestillierapparatur von 15 ml Fassungsvermögen gespült. Nach Zugabe von 2 ml konzentrierter Salzsäure wird das Germanium als Germaniumtetrachlorid im Luftstrom vorsichtig in eine Vorlage überdestilliert, die 10 ml Wasser und 1 ml konzentrierten Ammoniak enthält.
Versuche ergaben, daß das Germanium quantitativ überdestilliert war, sobald das Destillat 1 ml Ammoniak in der Vorlage neutralisiert hatte.
Bei der Überprüfung der Destillation wurden 0,3 Mikrogramm Germanium vorgegeben und als Mittelwert von vier spektrographischen Bestimmungen 0,28 Mikrogramm $\pm$5% in der Vorlage aufgefunden.
Die Lösung aus der Vorlage wird in einem Meßkolben auf 25 ml verdünnt.

4.2. Trennung durch Extraktion von Germaniumtetrachlorid mit Kohlenstofftetrachlorid. (SCHNEIDER und SANDELL 1954).

Die nach 3. hergestellte Aufschlußlösung wird gekühlt und mit 5 ml konzentrierter Salzsäure in einen 50 ml - Scheidetrichter übergespült. Dann fügt man 10 ml konzentrierte Salzsäure zu, um die Salzsäurekonzentration der Lösung zu erhöhen. Die Lösung soll etwa 9-molar an Salzsäure sein. Aus dieser Lösung kann das Germaniumtetrachlorid quantitativ durch zweimaliges Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid abgetrennt werden. Die Kohlenstofftetrachloridschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter überführt und zur Entfernung von eingeschlossenen Wassertröpfchen nochmals mit 5 ml mindestens 9-molarer Salzsäure

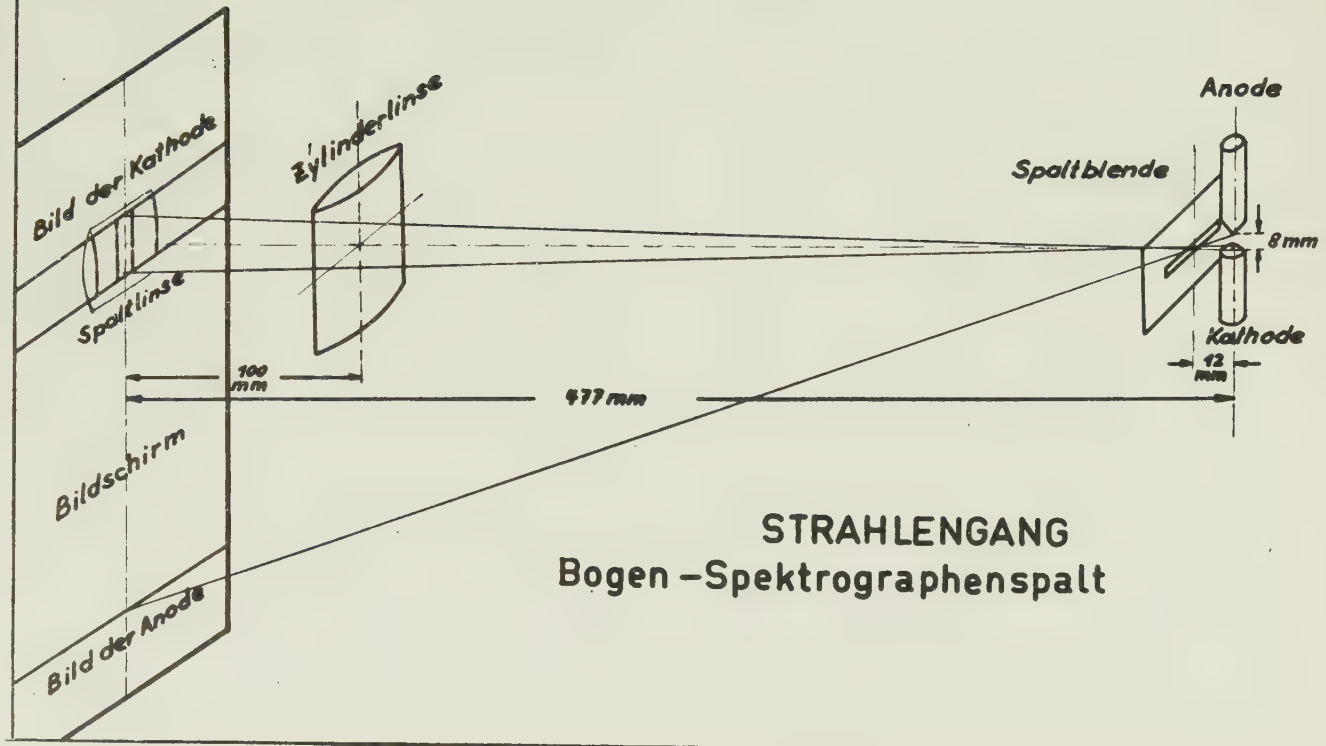
geschüttelt. Sobald die Phasen sich getrennt haben, gibt man das Kohlenstofftetrachlorid in einen dritten Scheidetrichter und schüttelt das Germaniumtetrachlorid mit 6 ml Wasser aus. Geschüttelt wurde jeweils drei Minuten lang. Man wartet, bis sich die Phasen getrennt haben und entnimmt aus der wäßrigen Phase einen aliquoten Teil.
Durch das ganze Verfahren wird eine Blindprobe mitgeführt.
Bei der Überprüfung dieser Trennung wurden 1 Mikrogramm Germanium vorgegeben und 0,95 Mikrogramm zurückerhalten.

5. Methoden

5.1. Spektrographische Bestimmung des Germaniums.

5.1.1. Prinzip des Verfahrens.

Dem hier benutzten Verfahren liegt eine von HARRIS (1954) beschriebene Methode zugrunde, die durch die Verwendung einer anderen Elektrodenform und durch die Verwendung der Kathodenglimmschicht (MANNKOPF und PETERS 1931) verbessert werden konnte. Dabei wird die Germaniumlinie 3039,06 Å als Analysenlinie und die Zinnlinie 3032,77 Å als Standardlinie verwendet.
Das Verfahren ist zur Bestimmung von 0,05 bis 1 Mikrogramm Germanium geeignet. Der mittlere Fehler des Mittelwerts ist bei vier Bestimmungen meist kleiner als $\pm$10 %.
Bei höheren Germaniumgehalten liefern spektralphotometrische Methoden, wie sie SCHNEIDER und SANDELL (1954) und ERDEY und BODOR (1954) beschrieben haben, bessere Ergebnisse.



STRAHLENGANG
Bogen – Spektrographenspalt

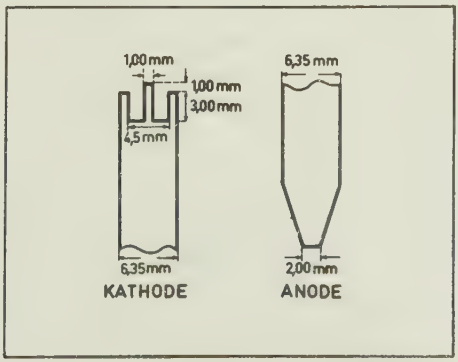
5.1.2. Versuchsanordnung.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einem 3,4 m JACO - Ebert - Plangitterspektrograph. Das Gitter hatte 15000 Gitterstriche je inch. Die Dispersion betrug in der 1.Ordnung 5 Å/mm.
Zum Photometrieren der Spektren wurde ein, von Professor Dr.RENNINGER am Kristallographischen Institut der Universität Marburg entwickeltes, registrierendes Mikrophotometer verwendet.
Der Lichtbogen wurde im Brennpunkt einer auf den Spaltkopf montierten Zylinderlinse mit horizontaler Achse justiert. Die Brennweite dieser Linse betrug 477 mm. Vor dieser auf den Spaltkopf montierten Zylinderlinse war ein Bildschirm angebracht, der in Höhe des Spektrographenspaltes durchbrochen wurde.
12 mm vor dem Bogen war eine Spaltblende mit einer Spalthöhe von 2 mm montiert, die auf dem Bildschirm ein 170 mm hohes umgekehrtes Bild des Bogens erzeugte. Die Anordnung Bogen - Lochblende wurde nun so aus der optischen Achse verschoben, daß nur das Licht eines 0,5 mm hohen Bogenbereichs direkt über der Kathode in den Spektrographenspalt fiel. Dieser 0,5 mm hohen Kathodenglimmschicht entsprach auf dem Bildschirm ein 10 mm hoher Streifen über dem Bild der Kathode.
Um die günstigste Stellung der Kathode für Aufnahmen der Kathodenglimmschicht herauszufinden, mußte das Bild der Kathode auf dem Bildschirm schrittweise dem Spektrographenspalt genähert werden.
Die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren wurden photometriert und die Stellung der Kathode markiert, bei der die Schwärzung der Analysenlinie am größten war. Die Linien waren homogen ausgeleuchtet.

Um die Reaktion im Bogen während der Entladung verfolgen zu können, wurde über eine Linse und eine Spiegelanordnung ein stark vergrößertes Bild des Bogens auf einen zweiten Bildschirm geworfen und die Lage von Anode und Kathode markiert. Diese Vorrichtung läßt sich auch in Umkehrung des Strahlenganges zur Justierung der Elektroden verwenden.
Zwischen dem Bogen und der Zylinderlinse mit horizontaler Achse war auf einem Reiter eine zweite Zylinderlinse mit vertikaler Achse angebracht. Diese Linse hat eine Brennweite von 100 mm und wurde auf den Spektrographenspalt fokussiert.
Im Spaltkopf selbst befand sich ein Siebenstufenfilter und eine Blende zur Einstellung der Spalthöhe.

5.1.3. Elektroden.

Als Elektrodenmaterial wurden Ruhstrat - Spektralkohlen Type Normapur 1 (Graphit) verwendet. Mit den in folgender Abbildung dargestellten Elektrodenformen konnte die beste Reproduzierbarkeit erzielt werden.

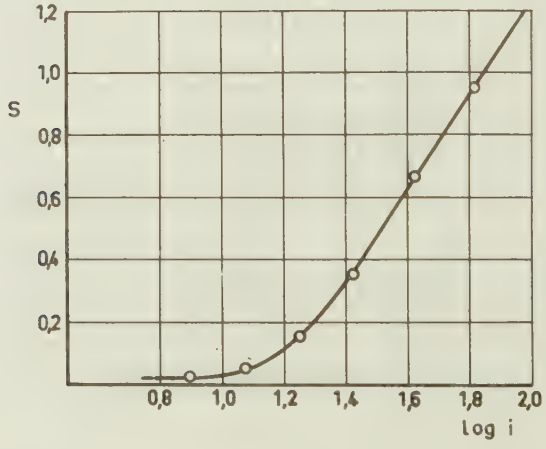


5.1.4. Photoplatten.

Zur Aufnahme der Spektren wurden Ilford Process - Platten verwendet.

5.1.5. Schwärzungskurve.

Die Schwärzungskurve der Photoplatten für die Eisenlinie 3037,39 Å wurde durch Belichtung der Platten über ein Siebenstufenfilter bekannter Durchlässigkeit mit einem Gleichstrom - Eisenbogen im Spektrograph gewonnen. Als Kathode diente eine Ringsdorff Thera - Elektrode. Die Anregungsbedingung war 240 V, 6 A. Die Spektrographenspaltbreite betrug 300 µ, die Belichtungszeit 2 Sekunden. Entwicklerkonzentration, Entwicklertemperatur und Entwicklungszeit waren standardisiert. In einer Kurve wurde die mit dem Mikrophotometer gemessene Schwärzung S gegen den Logarithmus der relativen Intensität aufgetragen.
Die Schwärzungskurve wurde bei jeder Photoplatte reproduziert.



5.1.6. Vorbereiten der Trägerelektrode zur spektrographischen Bestimmung.

Reagenzien:

1.) Standard - Zinnlösung 250 Mikrogramm je ml. Man löst 387 mg spektralreines Ammoniumchlorostannat $(NH_4)_2SnCl_6$ in 500 ml 2%-iger Salzsäure.
2.) Konzentrierte Schwefelsäure.
3.) Konzentrierter Ammoniak.
4.) 6%-iges Wasserstoffperoxyd.

Arbeitsvorgang:

Aus der nach 4.1. gewonnenen Analysenlösung werden jeweils 5 ml in vier 10 ml - Zentrifugengläser einpipettiert. Man gibt 3 Tropfen Schwefelsäure und 2 ml Standard - Zinnlösung zu und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Germanium wird durch das ausfallende Zinnsulfid quantitativ mitgefällt. Die Zentrifugengläser werden über Nacht verkorkt stehengelassen. Der Sulfidniederschlag wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Dann versetzt man den Niederschlag mit 3 Tropfen Ammoniak und 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd und bringt die Zentrifugengläser in ein siedendes Wasserbad, bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist.
Die Lösungen werden mit feinausgezogenen Pipetten auf die mit Lack abgedichteten Trägerelektroden gebracht und unter einem Oberflächenverdampfer zur Trockene eingedampft. Die Zentrifugengläser werden mit Wasser ausgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls auf der Elektrode eingetrocknet.

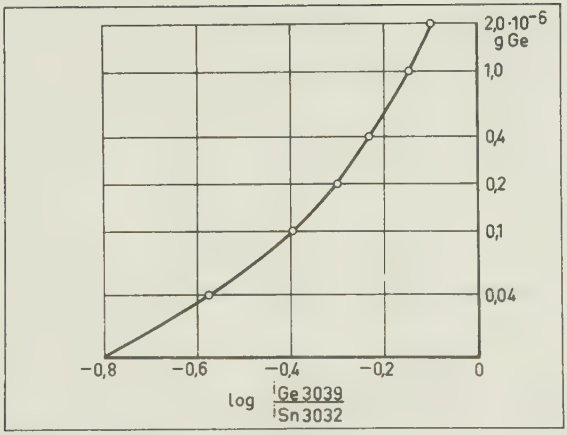
5.1.7. Aufnahme des Analysenspektrums.

Die Aufnahme des Analysenspektrums mit der Analysenlinie Ge 3039,06 Å und der Standardlinie Sn 3032,77 Å erfolgte mit einem Gleichstromkohlebogen von 8 mm Bogenlänge. Die Anregungsbedingung war 240 V, 6 A. Die Spektrographenspaltbreite betrug 30 µ, die Belichtungszeit 60 Sekunden. Die Trägerelektrode wurde, wie in 5.1.2. beschrieben, justiert. Kathode und Anode werden kurzgeschlossen und eine Stromstärke von 9 A eingestellt. Der Bogen wird nach dem Öffnen des Verschlusses durch Auseinanderreißen auf eine Bogenlänge von 8 mm gezündet. Durch diesen Vorgang verringert sich die Stromstärke auf 6 A.
Das Entwickeln und Fixieren der Platten erfolgte unter den schon in 5.1.5. beschriebenen Bedingungen.

5.1.8. Auswertung.

Mit dem Mikrophotometer wird die Schwärzung der Analysen- und Standardlinie gemessen und aus der Schwärzungskurve die zugehörige Intensität abgelesen.
Das Analysenergebnis gewinnt man aus einer Eichkurve, in der der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses i_{Ge}: i_{Sn} gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen ist. Die erforderliche Eichkurve wurde mit Standardproben, die wie die Analysenproben behandelt worden sind, aufgestellt.

5.1.9. Eichkurve.



5.2. Spektralphotometrische Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron. (SCHNEIDER und SANDELL 1954).

Reagenzien:

1.) Phenylfluoronlösung. 50 mg Phenylfluoron werden in 40 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und mit reinem Alkohol auf 250 ml verdünnt.

2.) Gummi arabicum - Lösung. 1 g Gummi arabicum wird in 200 ml heißem Wasser gelöst und die Lösung filtriert.

3.) Standard - Germaniumlösung 10 Mikrogramm je ml.

Arbeitsvorgang:

Nach der in 4.2. beschriebenen Trennung des Germaniums von seinen Begleitelementen wird ein aliquoter Teil der Blind- und Analysenlösung in je einen 10 ml - Meßkolben einpipettiert. Man gibt 1 ml Gummi arabicum - Lösung und 3 ml Phenylfluoronlösung zu, füllt auf und mischt. Nach einstündigem Stehen mißt man die Extinktion der Analysenlösung gegen die Blindlösung bei 510 nm im Spektralphotometer.

Den Germaniumgehalt entnimmt man einer Eichkurve, die bei jeder Meßreihe reproduziert wurde.
Im Bereich von 0 - 6 Mikrogramm Germanium ist die Eichkurve eine Gerade.
Beispiel einer Eichung:

Mikrogramm Germanium	Extinktion bei Schichtdicke 1 cm
1	0,086
2	0,177
3	0,249
4	0,359
5	0,427

Die Bestimmungen sind mit einem maximalen Fehler von $\pm$5% behaftet.

5.3. Spektralphotometrische Bestimmung von Germanium mit der Molybdänblaureaktion. (ERDEY und BODOR 1954).

Die Germaniumsäure bildet mit Molybdänsäure eine Heteropolysäure, die mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert wird.
Reagenzien:
1.) Ascorbinsäure 0,1 normal.
2.) Ammoniummolybdatlösung 0,05 normal.
3.) Schwefelsäure 1 normal.
4.) Standard - Germaniumlösung 20 Mikrogramm je ml.
Arbeitsvorgang:
Nach der Durchführung des unter 3. beschriebenen Aufschlußverfahrens und der unter 4.1. beschriebenen Trennung wird aus der Analysenlösung ein aliquoter Teil, der 10 - 80 Mikrogramm Germanium enthalten soll, in einen 50 ml - Meßkolben einpipettiert. Dann werden 5 ml 1 n Schwefelsäure, 3 ml 0,05 n Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäure zugegeben. Man füllt die

Lösung nach 20 Minuten auf 50 ml auf und photometriert im Spektralphotometer bei 650 nm gegen eine Blindlösung.
Den Germaniumgehalt entnimmt man einer Eichkurve, die bei jeder Meßreihe reproduziert wurde. Die Eichkurve ist im Bereich von 0 - 80 Mikrogramm eine Gerade.
Beispiel einer Eichung:

Mikrogramm Germanium	Extinktion bei Schichtdicke 1 cm
10	0,024
20	0,048
30	0,071
40	0,099
50	0,121
60	0,144
70	0,164
80	0,190
90	0,209
100	0,225

Die Bestimmungen sind mit einem maximalen Fehler von $\pm$5% behaftet.

5.4. Diskussion der Methoden.

Für die Bestimmung von Germanium in Silikaten und Gesteinen wurden die in 5.1. und 5.2. beschriebenen Methoden verwendet. Die in 5.1. beschriebene spektrographische Methode hat den Vorteil einer um einen Faktor 10 größeren Nachweisempfindlichkeit und ist deshalb besonders zur Germaniumbestimmung in germaniumarmen Kristallarten der basischen Gesteine geeignet.
Die in 5.3. beschriebene Methode gestattet z.B. eine genaue Germaniumbestimmung in niedrigthermal gebildeten Zinkblenden.
Für die Germaniumbestimmung in hochthermal gebildeten Zinkblenden ist die Anwendung der in 5.2. beschriebenen Analysenmethode zweckmäßig.

6. Ergebnisse

6.1. Germaniumgehalte von Kristallarten der magmatischen Gesteine.

6.1.1. Germaniumgehalte verschiedener Kristallarten.

Eigene Analysen.

Olivin, Olivinbombe vom Dreiser Weiher, Eifel, Deutschland.	1,08 ppm Ge
Olivin, Gabbro von Bosanska Jagodina, Bosnien, Jugoslavien.	0,40
Almandin, Eklogit von Hof, Bayern, Deutschland.	1,50
Bronzit, Olivinbombe vom Dreiser Weiher, Eifel, Deutschland.	0,53
Chromdiopsid, Olivinbombe vom Dreiser Weiher, Eifel, Deutschland.	1,05
Bronzit, Gabbro von Bosanska Jagodina, Bosnien, Jugoslavien.	0,25
Spodumen, pegmatitisch, Edling bei St.Peter, Österreich.	27,8
Ägirin, pegmatitisch, Laven, Langesundfjord, Norwegen.	10,4
Ägirin, pegmatitisch, Laven, Langesundfjord, Norwegen.	12,3
Omphacit, Eklogit von Hof, Bayern, Deutschland	0,60
Hornblende, Hornblendegabbro von Reichenbach, Odenwald, Deutschland.	3,2
Hornblende, Granit w.S^{te} Marie aux Mines, le Grand Rain, Vogesen, Frankreich.	2,3
Muskowit, Granit von Reinersreuth, Fichtelgebirge, Deutschland.	6,5
Muskowit, Granit Fuchsbau, Fichtelgebirge, Deutschland.	3,3
Muskowit, pegmatitisch, Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.	19,1
Muskowit, pegmatitisch, Högsbo, Schweden.	62,7

Muskowit, pegmatitisch, Liesertal bei Spittal, Österreich.	35,7 ppm Ge
Muskowit, pegmatitisch, Hagendorf, Bayern, Deutschland.	16,5
Biotit, Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.	4,1
Biotit, Albtalgranit, Schwarzwald, Deutschland.	2,5
Biotit, Triberger Granit, Schwarzwald, Deutschland.	2,3
Biotit, Granit von Reinersreuth, Fichtelgebirge, Deutschland.	7,5
Biotit, Granit Fuchsbau, Fichtelgebirge, Deutschland.	2,58
Biotit, Granit von Baveno, Italien.	5,3
Biotit, Granit von Wittichen, Schwarzwald, Deutschland.	1,2
Biotit, Beryllgranodiorit, Albignastaudamm, Italien.	2,0
Plagioklas, Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.	3,6
Plagioklas, Triberger Granit, Schwarzwald, Deutschland.	1,3
Plagioklas, Hornblendegabbro von Reichenbach, Odenwald, Deutschland.	0,6
Plagioklas, Gabbro von Bosanska Jagodina, Bosnien, Jugoslavien.	0,05
Plagioklas, Albtalgranit, Schwarzwald, Deutschland.	1,9
Oligoklas + Nephelin, pegmatitisch, Laven, Langesundfjord, Norwegen.	10,6
Oligoklas, pegmatitisch, Hagendorf, Bayern, Deutschland.	7,0
Orthoklas, Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.	2,6
Orthoklas, Triberger Granit, Schwarzwald, Deutschland.	1,2
Orthoklas, Albtalgranit, Schwarzwald, Deutschland.	0,95
Mondstein, pegmatitisch, Ula bei Larvik, Norwegen.	4,1
Perthit, pegmatitisch, Laven, Langesundfjord, Norwegen.	22,7
Kryptoperthit, pegmatitisch, Stavern, Norwegen.	29,2

Analysen von EL WARDANI (1957).

Olivine, unknown location.	1,6 ppm Ge
Olivine, unknown location.	2,1
Augite, Franklin, New Jersey.	0,6
Augite, Danville, New Jersey.	1,7
Hornblende, unknown location.	2,0
Feldspar, composite of 5.	0,9
Quartz, pegmatitic, optical grade, Brazil.	0,0
Quartz, pegmatitic, Oak Grove, California.	0,0
Quartz, locality and type known.	0,0
Magnetite, unknown location.	1,1
Ilmenite, unknown location.	1,0
Hematite, unknown location.	3,6

Analysen von HIGAZY (1953).

Perthite, pegmatitic, Black Hills, South Dacota, U.S.A.	15
Perthite, pegmatitic, Black Hills, South Dacota, U.S.A.	10
Perthite, pegmatitic, Black Hills, South Dacota, U.S.A.	10
Perthite, pegmatitic, Black Hills, South Dacota, U.S.A.	10

Germaniumgehalte von Zinkblende und Bleiglanz.

Eigene Analysen.

Zinkblendekonzentrat, Franz Josef, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0895 % Ge
Zinkblendekonzentrat, Stefanie, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0542
Zinkblendekonzentrat, Rudolf, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0315
Zinkblendekonzentrat, Antoni, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0134

Bleiglanzkonzentrat, Stefanie, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0021 % Ge
Bleiglanzkonzentrat, Rudolf, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0144
Bleiglanzkonzentrat, Antoni, B.B.U., Bleiberg, Österreich.	0,0111

Germaniumgehalte in Zinkblenden nach BREWER, COX and MORRIS (1955).

Minera, Wrexham, England.	0,026 % Ge
Isle of Man, England.	0,025
Wanlockhead, Dumfriesshire, England.	0,027
Laxey, Isle of Man, England.	0,025
Tankerville, Minsterley, Shropshire, England.	0,026
Halkyn, Flintshire, England.	0,067
Holywell, Flintshire, England.	0,067
Derbyshire, England.	0,028
Alston, Cumberland, England.	0,056
Webb City, Missouri, U.S.A.	0,028

6.1.2. Germaniumverteilung zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Kristallarten.

Eigene Analysen.

Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.

Muskowit.	19,1 ppm Ge
Biotit.	4,1
Plagioklas.	3,6
Orthoklas.	2,6

Triberger Granit, Schwarzwald, Deutschland.

Biotit.	2,3 ppm Ge
Plagioklas.	1,3
Orthoklas.	1,2

Albtalgranit, Schwarzwald, Deutschland.

Biotit.	2,5 ppm Ge
Plagioklas.	1,9
Orthoklas	0,95

Granit Fuchsbau, Fichtelgebirge, Deutschland.

Muskowit.	3,3 ppm Ge
Biotit.	2,6

Granit von Reinersreuth, Fichtelgebirge, Deutschland.

Muskowit	6,5 ppm Ge
Biotit.	7,5

Hornblendegabbro von Reichenbach, Odenwald, Deutschland.

Hornblende.	3,2 ppm Ge
Plagioklas.	0,6

Gabbro von Bosanska Jagodina, Bosnien, Jugoslavien.

Olivin.	0,4 ppm Ge
Bronzit.	0,25
Plagioklas.	0,05

Olivinbombe vom Dreiser Weiher, Eifel, Deutschland.

Olivin.	1,08 ppm Ge
Bronzit.	0,53
Chromdiopsid.	1,05

Eklogit von Hof, Bayern, Deutschland.

Almandin.	1,5 ppm Ge
Omphacit.	0,6

Nephelinsyenitpegmatit von Laven, Langesundfjord, Norwegen.

Ägirin.	10,4 ppm Ge
Biotit.	8,8
Oligoklas + Nephelin.	10,6

Nephelinsyenitpegmatit von Laven, Langesundfjord, Norwegen.

Ägirin.	12,3 ppm Ge
Perthit.	22,7

Granitpegmatit von Hagendorf, Bayern, Deutschland.

Muskowit.	16,5 ppm Ge
Oligoklas.	7,0

Analysen von HARRIS (1954).

Glen Shuring Pitchstone.

Rock.	1,47 ppm Ge
Glass.	1,55
Olivine.	2,83
Clinopyroxene.	4,4
Quartz - feldspar mixtures.	0,90

Odavara Phenocrysts.

Olivine.	1,3 ppm Ge
Orthopyroxene.	2,7
Clinopyroxene.	2,9
Feldspar.	0,89

Odawara Dacite.

Rock.	1,66 ppm Ge
Glass.	1,95
Clinopyroxene.	2,25
Feldspar.	0,85

Ardnamurchan Pitchstone.

Rock.	1,38 ppm Ge
Glass.	1,27
Pigeonite.	2,48
Feldspar.	0,94

Ngaurhoe Andesite.

Rock.	1,38 ppm Ge
Glass.	1,39
Olivine.	1,48
Mixed Pyroxene.	2,82
Feldspar.	0,70

Judd's No.1 Dike - Pitchstone.

Rock.	1,40 ppm Ge
Glass.	1,50
Olivine.	3,43
Clinopyroxene.	3,77
Quartz - feldspar mixture (A).	0,62

6.1.3. Germaniumanreicherung in verschiedenen Kristallarten gegenüber dem Gestein.

Eigene Analysen.

Granit Fuchsbau, Fichtelgebirge, Deutschland.

Muskowit.	3,3 ppm Ge
Biotit.	2,6
Gestein.	1,02

Granit von Reinersreuth, Fichtelgebirge, Deutschland.

Muskowit.	6,5 ppm Ge
Biotit.	7,5
Gestein.	1,95

Granit von Wittichen, Schwarzwald, Deutschland.

Biotit.	1,2 ppm Ge
Gestein.	0,6

Granit w.S^{te} Marie aux Mines, le Grand Rain, Vogesen, Frankreich.

Hornblende.	2,3 ppm Ge
Gestein.	1,6

Granit von Baveno, Italien.

Biotit.	5,3 ppm Ge
Gestein.	1,65

Beryllgranodiorit, Albignastaudamm, Italien.

Biotit.	2,0	ppm Ge
Gestein.	1,3	

6.2. Germaniumgehalte magmatischer Gesteine.

6.2.1. Germaniumgehalte kieselsäurearmer Gesteine.

Eigene Analysen.

Dunit, Kraubat, Steiermark, Österreich.	0,68	ppm Ge
Peridotit, Ruine Frankenstein, Odenwald, Deutschland.	0,95	
Amphibolperidotit, Schriesheim, Odenwald, Deutschland.	0,70	
Olivingabbro, Risör, Norwegen.	0,90	
Olivingabbro, Köhlerloch bei Harzburg, Harz, Deutschland.	0,70	
Olivingabbro, Volpersdorf, Schlesien, Deutschland.	1,00	
Olivineukrit, Ruine Frankenstein, Odenwald, Deutschland.	1,10	
Hornblendegabbro, Biberau, Odenwald, Deutschland.	0,90	
Hornblendegabbro, Eberstadt, Odenwald, Deutschland.	0,70	
Shonkinit, Katzenbuckel, Odenwald, Deutschland.	0,85	
Goldschmidtsche Durchschnittsprobe von 11 deutschen Gabbros.	0,90	
Goldschmidtsche Durchschnittsprobe von 9 indischen Basalten.	0,90	
Basalt B3 mit Plagioklasleisten, Baerum cauldron, Weg Overland - Muren, Oslofjord, Norwegen.	0,56	
Basalt B3 mit Pyroxeneinsprenglingen, Baerum cauldron, Weg Overland - Muren, Oslofjord, Norwegen.	0,72	

Analysen von EL WARDANI (1957).

Gabbro, composite of 6.		1,2 ppm Ge
Gabbro, Duluth, Minn.		1,1
Gabbro (S.Goldich sample), Duluth, Minn.		1,3
Gabbro (above cement plant), Duluth, Minn.		0,9
Diabase, Grand Marais, Minn.		1,4
Diabase, N.B.S., S.S.No.4984.		1,3
Deccan Trap, N.B.S., S.S.No.4978		1,3
Basalt, N.B.S., S.S.No.4978.		1,2
Basalt and Diabase, composite of 8.		1,3
Basalt, composite of 8.		1,3

Analysen von ONISHI (1956).

Ultramafic rocks (8).	0,7 - 1,6	1,0 ppm Ge
Gabbros (20).	0,8 - 1,8	1,2
Gabbros japanese (12).	0,8 - 1,7	1,2
Gabbros, other localities (10).	0,8 - 1,8	1,3
Basalts and diabases (15).	1,0 - 1,7	1,3
Basalts and diabases japanese (5).	1,0 - 1,7	1,5
Basalts and diabases, other localities (10).	1,1 - 1,6	1,3

6.2.2. Germaniumgehalte intermediärer Gesteine.

Eigene Analysen.

Hornblendediorit, Kullbol, westlich Film, Schweden.	1,60 ppm Ge
Diorit, Freiberg, Sachsen, Deutschland.	5,70
Goldschmidtsche Durchschnittsproben von 14 Andesiten.	1,20

Analysen von ONISHI (1956).

Intermediate rocks (12).	0,9 - 2,0	1,5 ppm Ge
Intermediate rocks japanese (10)	1,3 - 1,7	1,5

6.2.3. Germaniumgehalte kieselsäurereicher Gesteine.

Eigene Analysen.

Schluchseegranit, Schwarzwald, Deutschland.	0,86 ppm Ge
Klemmbachgranit, Schwarzwald, Deutschland.	0,97
Granit von Schlechtnau, Schwarzwald, Deutschland.	0,69
Granit von Ottenhöfen, Schwarzwald, Deutschland.	0,57
Granodiorit von Hepschingen, Schwarzwald, Deutschland.	0,56
Albtalgranit, Schwarzwald, Deutschland.	2,45
Triberger Granit, Schwarzwald, Deutschland.	1,20
St.Blasier Granit, Schwarzwald, Deutschland.	1,32
Granit von Rötenbach, Schwarzwald, Deutschland.	2,55
Granit von Wittichen, Schwarzwald, Deutschland.	0,60
Hornblendereicher Quarzdiorit, Lindenfels, Odenwald, Deutschland.	1,04
Amphibolit, Wiesetal, Schwarzwald, Deutschland.	1,80
Granit w.S^{te} Marie aux Mines, le Grand Rain, Vogesen, Frankreich.	1,60
Granit von Reinersreuth, Fichtelgebirge, Deutschland.	1,95
Granit Fuchsbau, Fichtelgebirge, Deutschland.	1,02
Granit von Baveno, Italien	1,65
Beryllgranodiorit, Albignastaudamm, Italien.	1,3
Bärhaldegranit, Schwarzwald, Deutschland.	2,04
Drammengranit, Nedre Eiken bei Drammen, Oslofjord, Norwegen.	1,34
"Quarzporphyr" - Ignimbrit, Glitrevan cauldron, Sagelven bei Drammen, Oslofjord, Norwegen.	2,3
Rhyolith - Kristalltuff, Spiraltunnel, Drammen, Oslofjord, Norwegen.	1,18

Analysen von EL WARDANI (1957).

Porphyric granite, Stearns Co., Minn.	1,1 ppm Ge
Hornblende granite, Freedhem, Minn.	0,9
Porphyritic granite, Benton Co., Minn.	1,0
Quartz monzonite, Warman, Minn.	1,0
Granite porphyry, Benton Co., Minn.	1,2
Biotite granite (coarse grained), Benton Co., Minn.	0,9
Biotite granite (fine grained), Benton Co., Minn.	1,1
Granite "red", Lower Falls, Snake River, Minn.	1,4
Granite "red", Benton Co., Minn.	1,4
Hornblende tonalite, Freedhem, Minn.	1,0
Granite, near Pierz, Minn.	1,1
Quartz monzonite, Rockville, Stearns Co., Minn.	0,9
Composite, rhyolite, Cook Co., Minn. (12 beach pebbles).	1,1

Analysen von ONISHI (1956).

Granitic rocks (43).	0,7 - 1,8	1,3 ppm Ge
Granitic rocks japanese (35).	0,7 - 1,8	1,3
Granitic rocks U.S.A. (8).	0,9 - 1,8	1,2

7. Diskussion

7.1. Die Verteilung des Germaniums zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Kristallarten der magmatischen Gesteine.

Der erste Versuch, die Verteilung des Germaniums zwischen verschiedenen Silikatphasen zu bestimmen, wurde von WICKMAN (1943) unternommen. Aus der Betrachtung, daß die Tektosilikate gegenüber den Ino- und Nesosilikaten relativ geringe Germaniumgehalte haben, ergab sich seine Hypothese, nach der bei Koexistenz verschiedener Silikatphasen das Germanium in der Phase mit geringerer Polymerisation der SiO_4- Tetraeder angereichert würde.
HARRIS (1954) konnte dies für die Germaniumverteilung zwischen Plagioklas und Pyroxen bestätigen.
Durch die Untersuchung des Germaniumgehaltes verschiedener, gemeinsam vorkommender Kristallarten der Tekto-, Phyllo-, Ino- und Nesosilikate sind weitere Schlußfolgerungen möglich geworden.
Da Plagioklas in den meisten der untersuchten Paragenesen vorhanden war, wurde die relative Germaniumanreicherung in verschiedenen Silikaten gegenüber dieser Kristallart berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Einbaurate für Germanium bei den verschiedenen Gliedern der Plagioklasreihe gleich bleibt.
Auf die Untersuchung des Minerals Quarz wurde verzichtet, weil der Germaniumgehalt dieser Kristallart unterhalb der bisher erreichten Nachweisgrenze liegt.

Zur Diskussion der Analysen ist es zweckmäßig, die relative Germaniumanreicherung gegenüber Plagioklas durch einen Faktor $F_{M/Plag} = \frac{\text{ppm Ge in Mineral}}{\text{ppm Ge in Plagioklas}}$ und die relative Anreicherung gegenüber dem Gestein durch den Faktor $F_{M/G} = \frac{\text{ppm Ge in Mineral}}{\text{ppm Ge in Gestein}}$ anzugeben. Im Folgenden werden diese Faktoren für verschiedene Silikate angegeben und diskutiert.

7.1.1. Tektosilikate.

Probe	Kristallart	$F_{M/Plag}$
Albtalgranit	Orthoklas	0,5
Triberger Granit	Orthoklas	0,9
Granit von Rötenbach	Orthoklas	0,7

Bei den Tektosilikaten der Tiefengesteine ist Orthoklas mit einem Faktor $F_{M/Plag}$ von 0,5 - 0,9 relativ germaniumärmer als Plagioklas. Orthoklas enthält 1,2 - 2,6 ppm Ge. Plagioklas enthält in sauren Gesteinen 0,6 - 3,8 ppm Ge, in basischen Gesteinen 0,05 - 0,5 ppm Ge. Die Feldspäte der Pegmatite enthalten 4 - 30 ppm Ge.

7.1.2. Phyllosilikate.

Probe	Kristallart	$F_{M/Plag}$
Albtalgranit	Biotit	1,3
Triberger Granit	Biotit	1,8
Granit von Rötenbach	Biotit	1,1

Probe	Kristallart	$F_{M/G}$
Granit von Reinersreuth	Biotit Muskowit	3,8 3,3
Beryllgranodiorit Albignastaudamm	Biotit	1,5
Granit von Wittichen	Biotit	2,0
Granit Fuchsbau	Biotit Muskowit	2,5 3,2

Die Phyllosilikate Biotit und Muskowit mit den Faktoren $F_{M/Plag}$ von 1,1 - 1,8 und $F_{M/G}$ von 1,5 - 3,8 sind relativ germaniumreicher als Plagioklas. Bei einem geringen Anteil dunkler Gemengteile muß der Faktor $F_{M/G}$ größer sein als $F_{M/Plag}$, da der Quarzanteil der Granite einen, im Vergleich zu Plagioklas, geringeren Germaniumgehalt des Gesteins bedingt. Steigt dagegen der Anteil der dunklen Gemengteile im Gestein, so kann $F_{M/G}$ gleichgroß werden wie $F_{M/Plag}$.
Biotit und Muskowit enthalten in Tiefengesteinen 1,2 - 7,5 ppm Ge, in Pegmatiten bis zu 73 ppm Ge.

7.1.3. Inosilikate.

Probe	Kristallart	$F_{M/Plag}$
Hornblendegabbro, Reichenbach	Hornblende	5,3
Gabbro von Bosanska Jagodina	Bronzit	5,0
Glen Shuring Pitchstone (HARRIS 1954)	Klinopyroxen	4,9
Odawara Phenocrysts (HARRIS 1954)	Orthopyroxen	3,0
Odawara Phenocrysts (HARRIS 1954)	Klinopyroxen	3,3
Odawara Dacite (HARRIS 1954)	Klinopyroxen	2,6
Ardnamurchan Pitchstone (HARRIS 1954)	Pigeonit	2,7
Ngauruhoe Andesite (HARRIS 1954)	Pyroxengemisch	4,0
Judd's No.1-Dike-Pitchstone (HARRIS 1954)	Klinopyroxen	6,1

Hornblenden und Pyroxene der Tiefengesteine haben einen Faktor $F_{M/Plag}$ von 2,6 - 6,1. Sie sind relativ germaniumreicher als die Glimmer. Die Inosilikate der Tiefengesteine enthalten 0,25 - 3,2 ppm Ge. Ein Spodumen aus

einem Spodumenpegmatit enthält 27,8 ppm Ge. Zwei Ägirine aus Nephelinsyenitpegmatiten enthalten 10,4 und 12,3 ppm Ge.

7.1.4. Nesosilikate.

Probe	Kristallart	$F_{M/Pyroxen}$	$F_{M/Plag}$
Olivinbombe, Dreiser Weiher	Olivin	1,0 - 2,0	4,1 - 8,2
Gabbro von Bosanska Jagodina	Olivin	1,7	7,0
Glen Shuring Pitchstone (HARRIS 1954)	Olivin	0,7	2,9
Ngauruhoe Andesite (HARRIS 1954)	Olivin	0,55	2,3
Eklogit von Hof	Almandin	2,5	10,3

Während von den Tekto- zu den Inosilikaten ein Anwachsen des Faktors $F_{M/Plag}$ zu beobachten war, läßt sich ein weiteres Anwachsen dieses Faktors bei den Nesosilikaten nicht mehr eindeutig beweisen. Es wurden die Mineralpaare Olivin/Plagioklas, Olivin/Pyroxen und Granat/Pyroxen aus einem Olivingabbro, einer Olivinbombe und einem Eklogit untersucht. Da Plagioklas nicht überall vorhanden war, wurde ein Faktor $F_{M/Pyroxen} = \frac{\text{ppm Ge in Mineral}}{\text{ppm Ge in Pyroxen}}$ berechnet. Aus diesem Faktor $F_{M/Pyroxen}$ läßt sich der Faktor $F_{M/Plag}$ mit einer Genauigkeit von $\pm$10% berechnen, wenn man $F_{M/Pyroxen}$ der Nesosilikate mit dem mittleren Faktor $F_{M/Plag}$ der Inosilikate multipliziert. Der mittlere Faktor $F_{M/Plag}$ der Inosilikate hat den Wert 4,1. Dieser Wert ist mit einem mittleren Fehler des Mittelwerts von $\pm$10% behaftet. Nach dieser Berechnung haben die Nesosilikate einen Faktor $F_{M/Plag}$ von 2,3 - 10,3. Die Nesosilikate enthalten also gleichviel oder mehr Germanium als die Inosilikate. Der Germaniumgehalt der Nesosilikate der Tiefengesteine beträgt 0,4 - 1,5 ppm Ge.

Bei der Kristallart Olivin treten auffallend große Unterschiede in den $F_{M/Pyroxen}$- bzw. $F_{M/Plag}$ - Werten auf. HARRIS (1954) vermutete, daß infolge einer zunehmenden Aufweitung der Forsteritelementarzelle bei zunehmendem Ersatz des Magnesiums durch Eisen der Germaniumgehalt des Olivins anwachsen würde. Damit müßten auch die $F_{M/Pyroxen}$- bzw. $F_{M/Plag}$ - Werte mit dem Fayalithgehalt des Olivins zunehmen. Dieser Zusammenhang besteht, wie folgende Tabelle zeigt, nicht.

Probe	% Fayalith in Olivin	$F_{M/Pyroxen}$
Glen Shuring Pitchstone (HARRIS 1954)	88	0,7
Ngauruhoe Andesite (HARRIS 1954)	73	0,55
Olivinbombe, Dreiser Weiher	10	1,0 - 2,0
Gabbro von Bosanska Jagodina	8	1,7

Zusammenfassend läßt sich über die Verteilung des Germaniums zwischen verschiedenen, gemeinsam vorkommenden Silikaten der Tiefengesteine sagen:
Die relative Germaniumanreicherung in verschiedenen Kristallarten gegenüber Plagioklas, ausgedrückt durch einen Faktor $F_{M/Plag}$, wird in der Reihenfolge Tekto-, Phyllo-, Ino- und Nesosilikate größer. Die Anreicherungsfaktoren für verschiedene Silikate sind in folgender Tabelle angegeben.

Gruppe	Kristallart	$F_{M/Plag}$
Tektosilikate	Quarz	<0,1
	Orthoklas	0,5 - 0,9
	Plagioklas	1,0
Phyllosilikate	Biotit und Muskowit	1,1 - 1,8
Inosilikate	Hornblende	5,3
	Pyroxen	2,6 - 6,1
Nesosilikate	Olivin	2,3 - 8,2
	Granat	10,3

7.2. Relative Germaniumanreicherung und Einbaurate.

Die Faktoren $F_{M/Plag}$ geben an, um wieviel die Germaniumeinbaurate eines Minerals größer ist als die Einbaurate für Plagioklas.
Die absoluten Einbauraten für verschiedene Kristallarten könnte man erhalten, wenn man die absolute Einbaurate für Plagioklas mit den Faktoren $F_{M/Plag}$ multiplizieren würde.
Da diese aber nicht bekannt ist, können die absoluten Einbauraten nicht angegeben werden.
Die absolute Einbaurate nach der Definition in 1. könnte bestimmt werden, wenn die Germaniumkonzentration der Schmelze bekannt wäre.

7.3. Das Verhalten des Germaniums während der magmatischen Differentiation.

7.3.1. Hauptkristallisation.

Aus den in 7.1. bestimmten Germaniumanreicherungsfaktoren $F_{M/Plag}$, die angeben, wievielmal höher die Einbaurate verschiedener Kristallarten gegenüber der Einbaurate von Plagioklas ist, ergeben sich für das Verhalten des Germaniums in der magmatischen Differentiation neue Gesichtspunkte.
In der folgenden Tabelle sind die Germaniumgehalte verschiedener Gesteine dargestellt.

Gestein	Zahl der Analysen	Mittelwert ppm Ge	Maximal Minimal ppm Ge
Gabbros, Diabase, Basalte. (ONISHI 1956 und EL WARDANI 1957)	16	1,25	1,50 0,90
Dunit, Peridotite, Olivineukrit, Gabbros, Basalte. (Eigene Analysen)	14	0,83	1,10 0,56
Granite.(ONISHI 1956 und EL WARDANI 1957)	14	1,14	1,40 0,90
Schwarzwaldgranite. (Eigene Analysen)	11	1,25	2,55 0,56
Granite und Granodiorite, allg. (Eigene Analysen)	22	1,39	2,55 0,56

Es zeigt sich, daß die Germaniumgehalte kieselsäurearmer und kieselsäurereicher Gesteine nahezu gleich sind. Wenn nun, wie die Faktoren $F_{M/Plag}$ für die Phyllo- und Inosilikate zeigen, das Germanium in den dunklen Gemengteilen bevorzugt eingebaut wird, so müßten, bei gleichbleibender Germaniumkonzentration der Schmelze,

die basischen Gesteine mit ihrem hohen Anteil dunkler Gemengteile germaniumreicher sein als die sauren Gesteine.
Da dies nicht der Fall ist, muß die Germaniumkonzentration der Schmelze im Laufe der magmatischen Differentiation größer geworden sein. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Einbauraten über den ganzen Temperatur- und Konzentrationsbereich konstant geblieben sind.
Diese Erhöhung der Germaniumkonzentration der Schmelze im Laufe der magmatischen Differentiation kann nach AHRENS (1952) durch eine Betrachtung der Bindung zwischen Germanium und Silizium einerseits und Sauerstoff andererseits begründet werden.
Als Ausdruck für die Affinität von Germanium und Silizium zu Sauerstoff kann das vierte Ionisationspotential dieser Elemente verwendet werden. Seine Werte sind für Germanium 45,7 eV und für Silizium 45,1 eV. Die Abschirmung der positiven Kernladung des Siliziums ist kleiner als die des Germaniums, oder, die Affinität gegen Sauerstoff ist beim Si^{4+}-Ion größer als beim Ge^{4+}- Ion.
Die Ähnlichkeit beider Ionisationspotentiale zeigt, daß das Ge^{4+}- Ion das Si^{4+}- Ion im Silikatgitter ersetzen kann.
Der Unterschied in den Ionisationspotentialen bedeutet, daß das Germanium beim Einbau in die Silikatgitter gegenüber dem Silizium benachteiligt ist.
Der Unterschied in den Affinitäten zu Sauerstoff wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Ionisationspotentiale die daraus abzuleitenden Feldstärken $F = \frac{\text{Ionisationspotential}}{\text{Ionenradius}}$ betrachtet.

Diese Feldstärken sind für das Si^{4+}- Ion $108 \cdot 10^8 \frac{eV}{cm}$ und für das Ge^{4+}- Ion $91 \cdot 10^8 \frac{eV}{cm}$.
Daraus folgt, daß die Einbaurate des Germaniums in Silikaten kleiner als 1 sein muß.
Durch die Abscheidung fester Phasen wird das Volumen der Schmelze verkleinert und, wenn die Einbaurate kleiner als 1 ist, die Germaniumkonzentration der Schmelze erhöht.
Da diese Erhöhung der Germaniumkonzentration in der Schmelze durch die relativ hohen Einbauraten der dunklen Gemengteile, die sich bevorzugt in der Frühkristallisation abscheiden, zunichte gemacht werden könnte, muß man annehmen, daß die Einbauraten für Germanium in Silikaten die Größenordnung 10^{-1} haben.
Die vorgebrachten Gründe sprechen für eine Zunahme der Germaniumkonzentration in der Schmelze während der magmatischen Differentiation.
Zusammenfassend läßt sich über das geochemische Verhalten des Germaniums während der Hauptkristallisation sagen:
Der Germaniumgehalt der sich ausscheidenden Gesteine ist abhängig vom Mengenverhältnis der kristallisierenden hellen und dunklen Gemengteile. Dunkle Gemengteile haben eine höhere Einbaurate als helle Gemengteile.
Der Germaniumgehalt der Gesteine ist außerdem abhängig von der Germaniumkonzentration der Schmelze. Die Germaniumkonzentration der Schmelze nimmt im Laufe der magmatischen Differentiation zu. Nach der Definition der Einbaurate in 1. werden damit die Germaniumgehalte aller sich bildender Kristallarten anwachsen.
Bei frühausgeschiedenen Gesteinen war die Germaniumkonzentration der Schmelze klein und der Anteil der dunklen Gemengteile groß.

Bei spätausgeschiedenen Gesteinen war die Germaniumkonzentration der Schmelze größer und der Anteil der dunklen Gemengteile kleiner.
Damit wird verständlich, weshalb basische und saure Gesteine durchschnittlich gleiche Germaniumgehalte aufweisen.
Der Gesamtvorgang läßt sich in einer Formel ausdrücken:

$$[Ge]_{Gestein} = (\%D\ E_D + \%H\ E_H)\ [Ge]_{Schmelze} = konst.$$

[Ge] Konzentration von Germanium
D Dunkle Gemengteile
H Helle Gemengteile
E Einbaurate $= \frac{[Ge] \text{ in Kristall}}{[Ge] \text{ in Schmelze}}$

7.3.2. Pegmatitisch - pneumatolytische Phase.

Die in 7.1. bis 7.3.1. beschriebenen Verhältnisse gelten in dieser Phase nicht mehr, wie die Analysen zweier Nephelinsyenitpegmatite zeigen, und sie bedürfen noch einer besonderen Bearbeitung. Es liegt hier eine fluide Phase vor, die reich an Halogenen, Schwefel und seltenen Elementen ist. Die Germaniumkonzentration in dieser Phase muß größer sein als in den schon beschriebenen Schmelzen, da die untersuchten Kristallarten zehn- bis hundertmal germaniumreicher sind.
Es könnte sein, daß ein Teil des Germaniums nicht mehr mit Sauerstoff, sondern mit Halogenen oder mit Schwefel koordiniert ist.

Eine aus dieser fluiden Phase entbundene Gasphase könnte Germanium als $GeCl_4$ oder als GeF_4 transportieren und so die von GOLDSCHMIDT (1933) beschriebenen Germaniumgehalte von 35 ppm Ge in Greisen verursachen. Eine Pneumatolyse konnte im Granit von Rötenbach, Schwarzwald, beobachtet werden. Der während der Hauptkristallisation ausgeschiedene Biotit enthielt 4,1 ppm Ge, der pneumatolytisch gebildete Muskowit dagegen 19,1 ppm Ge.
Ein Vergleich mit dem geochemischen Verhalten des Zinns ist nur in der Art des Transports möglich. Während SnF_4 bei der Hydrolyse eine kolloidale Zinnsäure abscheidet, die in der Nähe des Neutralpunktes unlöslich ist, bildet $GeCl_4$ bei der Hydrolyse eine Germaniumsäure, die zwar auch teilweise kolloidal, zum größeren Teil aber echt gelöst vorliegt.
Die Löslichkeit der trigonal - trapezoedrischen Modifikation von GeO_2 beträgt bei 20°C 430 mg je 100 ml Wasser. SnO_2 ist praktisch unlöslich.
Im Gegensatz zu Zinn ist bei Germanium eine Germaniumsäure H_2GeO_3 bekannt. Ihre Dissoziationsstufen sind $HGeO_3^-$ und GeO_3^{--} mit den Dissoziationskonstanten $K_1 = 0{,}79 \cdot 10^{-9}$ und $K_2 = 0{,}2 \cdot 10^{-12}$.
Das Germanium wird also als $HGeO_3^-$- Ion und als GeO_3^{--}- Ion in die hydrothermale Phase eintreten.

7.3.3. Hydrothermale Phase.

WARREN and TOMPSON (1945) und EVRARD (1945) haben nachgewiesen, daß Germanium in der hydrothermalen Phase besonders in Zinkblenden angereichert wird. Die Einbaurate ist abhängig von der Bildungstemperatur.

Ein relativ hoher Germaniumgehalt wird in den meso- bis epithermal gebildeten Zinkblenden gefunden. Allerdings waren diese Nachweise halbquantitativ. Genauere Germaniumbestimmungen in Zinkblenden wurden von BREWER, COX and MORRIS (1955) durchgeführt. Nach ihren Angaben enthalten niedrigthermal gebildete Zinkblenden 0,3 - 0,005 % Ge, hochthermal gebildete 0,005 - 0,0005 % Ge.
Eigene Untersuchungen haben diese Germaniumgehalte bestätigt. Die Germaniumgehalte einiger Zinkblenden aus der meso- bis epithermalen Blei-Zinklagerstätte von Bleiberg, Österreich, waren 134 - 895 ppm Ge. Bleiglanz derselben Lagerstätte enthielt 21 - 144 ppm Ge.
Nach 7.3.2. muß man annehmen, daß das Germanium in der Lösung als $HGeO_3^-$- Ion und als GeO_3^{--}- Ion vorliegt. Wenn der pH-Wert größer als 7 ist, werden sich wahrscheinlich auch Sulfogermanationen bilden.
GeS hat eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe Pnma. Das Gitter ist als stark deformiertes Steinsalzgitter zu betrachten, in dem das Germanium von sechs Schwefelatomen im Abstand von 2,47 - 3,00 Å umgeben ist.
GeS_2 hat eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe Fdd. Jedes Germaniumatom ist im Abstand von 2,19 Å tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Obwohl die Ionenradien von Ge^{2+} mit 0,73 Å und Zn^{2+} mit 0,74 Å sehr ähnlich sind, besteht doch auch die Möglichkeit, daß das Germanium als Ge^{4+} in das Zinkblendegitter eingebaut wird.
Als Argument dafür kann man anführen, daß sowohl Zn^{2+} als auch Ge^{4+} mit Schwefel in Tetraederkoordination auftreten. Auch die Metallatom - Schwefelatomabstände sind mit den Werten 2,19 Å

für Ge^{4+} und 2,35 Å für Zn^{2+} sehr ähnlich. Die überschüssigen Elektronen würden dann dem Leitfähigkeitsband angehören (BREWER, COX and MORRIS, 1955).
In Bleiglanz könnte Germanium das Blei diadoch ersetzen. Man muß aber annehmen, daß der Germaniumgehalt des Bleiglanzes auch durch epitaktisch aufgewachsene Aggregate von GeS oder GeS_2 verursacht werden kann.
Im Gegensatz zur Hauptkristallisation und zur pegmatitisch - pneumatolytischen Phase, in denen das Germanium sich lithophil verhält, zeigt das Germanium in der hydrothermalen Phase deutlich chalkophile Eigenschaften.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte durch die Untersuchung verschiedener, gemeinsam vorkommender Kristallarten der Tiefengesteine die von WICKMAN (1943) aufgestellte Hypothese bestätigt werden.
Die Silikate der Tiefengesteine werden in der Reihenfolge Tekto-, Phyllo-, Ino und Nesosilikate germaniumreicher.
Die Kristallgitter der Silikate sind in verschiedenem Maße befähigt, Germanium einzubauen. Ein Ausdruck für diese Eigenschaft ist die Einbaurate. Diese nimmt in der Reihenfolge Tekto-, Phyllo-, Ino- und Nesosilikate zu. Die Germaniumeinbauraten der Silikate haben die Größenordnung 10^{-1}.
Mit Hilfe dieser Einbauraten ist es möglich, das geochemische Verhalten des Germaniums während der Hauptkristallisation eines Magmas zu beschreiben.
Das Volumen einer magmatischen Schmelze mit bestimmter Germaniumkonzentration wird bei zunehmender Abkühlung durch die Kristallisation fester Silikatphasen vermindert. Da die Einbauraten der sich ausscheidenden Silikate kleiner als 1 sind, wird durch die Volumenverminderung die Germaniumkonzentration der Schmelze erhöht.
Als Folge dieser Erhöhung der Germaniumkonzentration des Magmas im Laufe der magmatischen Differentiation werden alle Kristallarten bei gleichbleibender Einbaurate germaniumreicher.
Die sich in einem frühen Stadium der Differentiation bildenden kieselsäurearmen Gesteine, wie z.B. die Dunite und Gabbros, zeichnen sich durch einen hohen Anteil dunkler Gemengteile aus, die den Ino- und Nesosilikaten angehören und deshalb hohe Einbauraten haben. Da jedoch die Germaniumkonzentration des Magmas kleiner ist als in den folgenden

Stadien der Differentiation, findet in diesen Gesteinen keine Germaniumanreicherung statt.
Die sich in einem späten Stadium der Differentiation bildenden kieselsäurereichen Gesteine, wie z.B. die Granite und Granodiorite, haben einen hohen Anteil heller Gemengteile, die den Tektosilikaten angehören und niedrige Einbauraten haben. Die Germaniumkonzentration der Schmelze ist aber größer als die des undifferenzierten Magmas, sodaß die sich ausscheidenden kieselsäurereichen Gesteine etwa denselben Germaniumgehalt aufweisen wie die kieselsäurearmen Gesteine.
Demnach ist der Germaniumgehalt eines Gesteins bestimmt durch das Mengenverhältnis seiner dunklen und hellen Gemengteile und durch die Germaniumkonzentration des Magmas, aus dem es abgeschieden wurde.
Der nach erfolgter Hauptkristallisation verbleibende Magmenrest, der in Form einer fluiden Phase vorliegt, die reich an leichtflüchtigen Bestandteilen wie Wasser, Halogenen und Schwefel ist, enthält Germanium in höherer Konzentration als die beschriebenen magmatischen Schmelzen.
Die sich während der pegmatitisch - pneumatolytischen Phase abscheidenden Kristallarten sind zehn- bis hundertmal germaniumreicher als die Kristallarten der Hauptkristallisation. In der fluiden Phase ist das Germanium vermutlich mit Halogenen oder Schwefel koordiniert. Die Einbauraten sind in dieser Phase nicht mehr gültig.
In der hydrothermalen Phase liegt das Germanium vermutlich als Germanation oder, in alkalischen Lösungen, als Sulfogermanation vor und wird bevorzugt in

Zinkblenden eingebaut. Die Einbaurate ist dabei abhängig von der Bildungstemperatur. Die höchsten Germaniumgehalte wurden in tiefthermal gebildeten Zinkblenden gefunden.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr.W.v.ENGELHARDT danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse. Bei der Durchführung der Arbeit haben mich Herr Professor Dr.W.v.ENGELHARDT und Herr Dozent Dr.S.HAUSSÜHL durch Diskussionen und Ratschläge in dankenswerter Weise unterstützt.

9. Literatur

AHRENS H.L. (1952). The use of the ionizationpotentials, Part I. Ionic radii of the elements. Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 - 169.

BREWER F.M., COX I.D. and MORRIS D.F.C. (1955). The occurence of germanium in blende. Geochim. et Cosmochim. Acta 8, 131 - 136.

BURKSER E.S., MITSKVICH B.F. and LAZEBNIK K.I. (Inst.Geol. Sci., Kiev) (1961). Germanium in granitic rocks of the Ukrainian Crystalline Shield. Geokhimiya 5, 515 - 520.

EL WARDANI S.A. (1957). On the geochemistry of germanium. Geochim. et Cosmochim. Acta 13, 5 - 19.

ERDEY L. und BODOR A. (1954). Kolorimetrische Mikrobestimmung des Germaniums. Z. Analyt. Chem. 134, 81 - 86.

EVRARD P. (1945). Minor elements in sphalerites from Belgium. Economic Geology 40, 568 - 574.

GOLDSCHMIDT V.M. und PETERS Cl. (1933). Zur Geochemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math.-physikal. Kl. 141.

HARRIS P.G. (1954). The distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta 5, 185 - 195.

HARRIS P.G. (1954). Spectrochemical determination of germanium in silicates. Anal. Chem. 26, 737 - 739.

HIGAZY R.A. (1953). Observations on the distribution of trace elements in perthite pegmatites of the Black Hills, South Dacota. American Mineralogist 38, 172.

NODDACK J. und NODDACK W. (1931). Die Geochemie des Rheniums. Z. Phys. Chem. A 154, 207 - 244.

ONISHI H. (1956). Notes on the geochemistry of germanium Bull. Chem. Soc. Japan. 29, 686 - 694.

SCHNEIDER Wm.A. and SANDELL E.B. (1954). Photometric Determination of Traces of Germanium after Carbon Tetrachloride Extraction. Microchim. Acta 2, 263 - 268.

WARREN H.V. and TOMPSON R.M. (1945). Sphalerites from Western Canada. Economic Geology 40, 310 - 334.

WICKMAN F. (1943). Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallisation. Geol. Fören. Stockholm. Förh. 65, 371 - 396.

Lebenslauf

Am 18.Juli 1933 wurde ich als Sohn des Obersteuerinspektors Paul Hörmann und seiner Ehefrau Hedwig, geb.Schneider, in Schorndorf/Baden - Württemberg geboren. Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Grundschule und anschließend bis 1949 die Oberschule in Leonberg. Ab 1949 war ich Schüler der Ulrich von Hutten - Oberschule in Korntal, an der ich im April 1952 die Reifeprüfung ablegte.
Vom Wintersemester 1952/53 bis zum Wintersemester 1954/55 studierte ich Geologie an der Technischen Hochschule Stuttgart und legte dort im März 1955 die Diplomgeologenvorprüfung ab. Vom Sommersemester 1955 bis zum Sommersemester 1957 studierte ich Geologie an der Eberhard - Karls - Universität in Tübingen und beendete mein Geologiestudium im November 1957 mit der Diplomprüfung in Geologie. Das Thema meiner Diplomarbeit, die ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.E.Seibold am Geologischen Institut der Universität durchführte, lautete: "Der Kieselsandstein zwischen Stuttgart und Tübingen."
Um meine Ausbildung zu vervollständigen, studierte ich vom Wintersemester 1957/58 bis zum Sommersemester 1961 an der Universität Tübingen die Fächer Chemie und Mineralogie.
Im Sommersemester 1959 begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.W.v.Engelhardt am Mineralogischen Institut der Universität mit einer Dissertation zur Geochemie des Germaniums.

Meine akademischen Lehrer waren:
Herr Prof.Dr.Aldinger (Geologie), Herr Prof.Dr.Bredereck (Organische Chemie), Herr Prof.Dr.v.Engelhardt (Mineralogie), Herr Prof.Dr.Goubeau (Anorganische Chemie), Herr Prof.Dr.Kneser (Physik), Herr Prof.Dr.Kortüm (Physikalische Chemie), Herr Prof.Dr.Krüger (Physik), Herr Prof.Dr.Mosebach (Mineralogie), Herr Prof.Dr.Rüdorff (Anorganische Chemie), Herr Prof.Dr.Schindewolf (Paläontologie), Herr Prof.Dr.Schönenberg (Geologie), Herr Prof.Dr.Seibold (Geologie) und Herr Prof.Dr.Spangenberg (Mineralogie).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen